

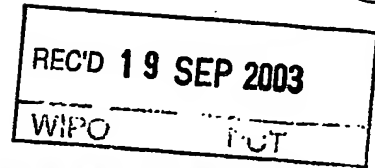
Rec'd PCT/P 21 JAN 2003

PCT/JP 03/09010

16.07.03

104521939

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月23日

出願番号
Application Number: 特願2002-214488
[ST. 10/C]: [JP 2002-214488]

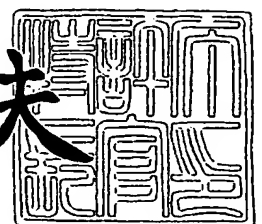
出願人
Applicant(s): 大塚化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DP020114

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 28/04

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社
研究技術センター内

 【氏名】 晴山 幸哉

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社
研究技術センター内

 【氏名】 小川 傑稔

【特許出願人】

 【識別番号】 000206901

 【住所又は居所】 大阪府中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号

 【氏名又は名称】 大塚化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086597

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026402

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性薄片状化合物及び導電性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均長径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、平均厚みが $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であり、かつ酸化カリウム (K_2O) 換算で $0.3 \sim 5$ 重量%のカリウムを含む酸化チタンの表面に、アンチモンを含む酸化錫からなる第一の導電層が形成され、さらに第一の導電層の上に酸化錫からなる第二の導電層が形成されていることを特徴とする導電性薄片状化合物。

【請求項 2】 第一の導電層が、酸化錫 (SnO_2) 換算で錫成分 100 重量部に対して酸化アンチモン (Sb_2O_3) 換算でアンチモン成分 $0.1 \sim 50$ 重量部を含有する請求項 1 に記載の導電性薄片状化合物。

【請求項 3】 層状チタン酸に層間膨潤作用のある塩基性化合物を作用させ、層間を剥離することによって得られる薄片状チタン酸の表面に、第二錫化合物を用いて前記第一の導電層を形成し、第一錫化合物を用いて前記第二の導電層を形成した後、熱処理して得られることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の導電性薄片状化合物。

【請求項 4】 結合剤に請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性薄片状化合物を配合してなる導電性組成物。

【請求項 5】 結合剤 100 重量部に、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の導電性薄片状化合物 $5 \sim 50$ 重量部を配合してなる請求項 4 に記載の導電性組成物。

【請求項 6】 結合剤が熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機質結合体及び含金属有機化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上である請求項 4 または 5 に記載の導電性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性薄片状化合物及び導電性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】

従来から、自動車の軽量化ひいては省燃費化のために、バンパーやドアサイドモール、ドアミラー等の各種の外装部品には、ポリオレフィン、ポリアミド、スチレン系樹脂等の各種の合成樹脂が使用されている。最近では、合成樹脂製のドアを装着した乗用車が販売されるまでに至っている。

【0003】

合成樹脂製の自動車外装部品（以下「樹脂製外装部品」という）は、通常、自動車ボディー本体と同色の塗装が施される。樹脂製外装部品の塗装には、合成樹脂が絶縁体であることに鑑み、その表面にマトリックス樹脂と導電材料とからなる導電性プライマー層を形成した後、その上に静電塗装により塗膜層を形成する方法が一般的である。この様な静電塗装法においては、地球温暖化に伴う排出ガス量の削減の要請に応え、更なる省燃費化を図るために、導電性プライマー層及び塗膜層の薄膜化が大きな技術課題の1つとなっている。特に、導電性プライマー層は、均一且つ美しい塗膜層を形成するのに必要な $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値を保ちながら、膜厚 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度まで薄膜化することが望まれている。

【0004】

導電性プライマー層に含まれる導電性材料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、金属粉等の粉末状導電材料、炭素繊維、表面にカーボンブラック等の炭素質材料が被覆されたチタン酸カリウム繊維や酸化チタン繊維等の繊維状導電材料、ニッケルコートマイカ、金属フレーク等の薄片状導電材料等、多数が知られている（特開昭57-180638号公報、特開昭58-76266号公報、特開昭61-218639号公報、特開平2-120373号公報、特開平2-194071号公報、特開平10-309513号公報、特開2001-98092号公報等）。しかしながら、これら従来の導電性材料を用いて、静電塗装に適した $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値を有する導電性プライマー層を製造すると、その充填量の関係から、導電性プライマー層を薄膜化することは困難である。一方、薄膜化に対応するために、従来の導電性材料の充填量を減らすと、所望の表面抵抗値が得られず、しかも表面抵抗値が不均一になり、塗膜層を形成する

際に塗装ムラ等を生じる可能性がある。即ち、従来の導電性材料を含む導電性プライマー層では、導電性材料の形状的な特徴には関係なく、 $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値と $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の膜厚を両立することは困難である。

【0005】

一方、基材の表面に、酸化錫と酸化アンチモンとからなる第一の導電性層及び酸化錫からなる第二の導電性層を順次形成してなる薄片状導電性材料は、知られている（特開平10-147891号公報）。また、かかる薄片状導電性材料において、基材としてマイカ、タルク、ガラスフレーク、アルミナフレーク、チタニアフレーク（酸化チタンフレーク）等の薄片状材料を選択し得ることも知られている。しかしながら、これらの薄片状導電性材料はいずれも幾分着色しているため、ベージュや白、水色等の淡色系の塗膜層のプライマー層に添加すると、塗膜層の色彩が損なわれるという欠点を有している。また、従来知られていたこれらの薄片状導電性材料は、いずれも静電塗装に適した $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値と膜厚 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の薄膜化の両立をなし得るものではなかった。

【0006】

本発明の目的は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の薄い厚みでも良好な導電性を付与することができる導電性薄片状化合物及びこれを結合剤に配合した導電性組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の導電性薄片状化合物は、平均長径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、平均厚みが $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であり、かつ酸化カリウム（ K_2O ）換算で $0.3 \sim 5$ 重量%のカリウムを含む酸化チタンの表面に、アンチモンを含む酸化錫からなる第一の導電層が形成され、さらに第一の導電層の上に酸化錫からなる第二の導電層が形成されていることを特徴としている。

【0008】

本発明において、平均長径及び平均厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）により観察し測定することができる。また、平均長径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により近似的に測定することができる。

。本発明の導電性薄片状化合物のように、一般に薄片状、鱗片状、または板状などの形状を有する無機化合物は、方形ないし多角形状の不規則な形状を有しているため、測定する箇所により様々な粒径を有している。本発明における長径は、このような粒径の中でも最も長い径を意味する。

【0009】

本発明において、第一の導電層は、酸化錫 (SnO_2) 換算で錫成分 100 重量部に対して酸化アンチモン (Sb_2O_3) 換算でアンチモン成分 0.1～50 重量%を含有していることが好ましい。

【0010】

本発明の導電性薄片状化合物は、層状チタン酸に層間膨潤作用のある塩基性化合物を作用させ、層間を剥離することによって得られる薄片状チタン酸の表面上に、第二錫化合物を用いて第一の導電層を形成し、第一錫化合物を用いて第二の導電層を形成した後、熱処理して得ることができるものである。

【0011】

本発明の導電性組成物は、上記本発明の導電性薄片状化合物を結合剤に配合してなることを特徴としている。

導電性薄片状化合物の配合量は、結合剤 100 重量部に対し、5～50 重量部であることが好ましい。

【0012】

結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機質結合体、及び含金属有機化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上が挙げられる。

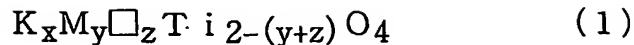
【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の導電性薄片状化合物は、基材として、平均長径が 1～100 μm 、好ましくは 1～10 μm であり、平均厚みが 0.01～1.5 μm 、好ましくは 0.01～1.0 μm であり、かつ酸化カリウム (K_2O) 換算で 0.3～5 重量%のカリウムを含む薄片状チタン酸（以下特に断らない限り単に「薄片状チタン酸」という）を用いることを特徴とする。

【0014】

このものは、例えば、一般式



[式中、Mは1～3価の金属を示す。□はTiの欠陥部位を示す。xは $0 < x < 1.0$ を満たす正の実数を示す。y及びzはそれぞれ $0 < y + z < 1.0$ を満たす0または正の実数を示す。]

で表される層状チタン酸塩(1)を酸処理して、K及び／またはMイオンの75～99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換した層状チタン酸を得、この層状チタン酸に層間膨潤作用のある塩基性化合物を作用させ、層間を剥離することにより得ることができる。

【0015】

一般式(1)におけるMは、K以外の価数1～3の金属であり、好ましくはLi、Mg、Zn、Cu、Fe、Al、Ga、Mn及びNiから選ばれる少なくとも1種である。

【0016】

層状チタン酸塩(1)は、例えば、特許第3062497号等の公知文献に開示の方法により製造できる。具体的には、酸化カリウムまたは加熱により酸化物になるカリウム化合物、金属Mの酸化物または加熱により酸化物になる金属Mの化合物及びTiの酸化物または加熱により酸化物になるTi化合物を原料とし、この原料に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物または硫酸塩から選ばれる1種または2種以上のフラックスを、フラックス／原料の重量比が0.1～2.0となるように混合し、得られる混合物を700～1200℃で加熱焼成すればよい。

【0017】

層状チタン酸塩(1)の酸処理は、公知の方法に従い、例えば、層状チタン酸塩(1)の水性スラリーに好ましくは攪拌下に酸を添加することにより行われる。層状チタン酸塩(1)の濃度は特に制限されず、層状チタン酸塩(1)の種類等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、カリウムイオン及び／またはMイオンの70～99%を効率良く水素イオンまたはヒドロニウムイオンに置換することを考慮すると、通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%とす

ればよい。酸としては特に制限されず、公知のものをいずれも使用でき、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、蔞酸等の有機酸等を挙げられる。この中でも無機酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。酸は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。酸は通常水溶液の形態で使用される。該水溶液中の酸濃度は特に制限されず、酸の種類等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、Kイオン及び／またはMイオンの70～99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンに置換することを考慮すると、通常0.0001～10重量%、好ましくは0.001～0.1重量%とすればよい。酸処理は繰り返し行ってもよい。これにより、層状チタン酸塩(1)において、K及び／またはMイオンの70～99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換した層状チタン酸(1a)を得ることができる。

【0018】

次いで、この層状チタン酸(1a)に、層間膨潤作用のある塩基性化合物を作用させ、層間を剥離することにより、薄片状チタン酸が得られる。より具体的には、例えば、層状チタン酸(1a)の水性スラリーに、層間膨潤作用を有する塩基性化合物を加えて攪拌すればよい。

【0019】

上記水性スラリーにおける層状チタン酸(1a)の濃度は特に制限されず、層状チタン酸(1a)や塩基性化合物の種類、反応条件等に応じて広い範囲から適宜選択すればよい。

【0020】

層間膨潤作用のある塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン等のアルキルアミン及びこれらの塩、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等のアルカノールアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の

水酸化4級アンモニウム及びこれらの塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、ジメチルジステアリルアミン塩、ジメチルステアリルベンジルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩等を挙げられる。塩基性化合物は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。塩基性化合物の添加量は、層状チタン酸(1a)の総当量の5~40当量%とするのがよい。これにより、平均厚さ0.01~1.5 μm の薄片状チタン酸に剥離することができる。

【0021】

塩基性化合物を添加し攪拌する際には、原料の層状チタン酸塩とほぼ同じ粒度分布を有する薄片状チタン酸を得、さらに得られる薄片状チタン酸が微粉碎されるのを防止するために、強い剪断力を加えないことが好ましい。

【0022】

塩基性化合物を作用させた後、必要に応じて酸処理し、残存する塩基性化合物を除去し酸化カリウム(K_2O)換算で0.3~5重量%のカリウムを含むものとすることができる。

【0023】

このようにして得られる薄片状チタン酸は、数十~数百の層が積層したものであり、平均長径が通常1~100 μm 、好ましくは1~10 μm 及び平均厚みが通常0.01~1.5 μm 、好ましくは0.01~1 μm であり、酸化カリウム(K_2O)換算で0.3~5重量%のカリウムを含むものである。

【0024】

ここでカリウム含量が0.3重量%を下回ると、薄片状チタン酸が所定の形状を保持することが困難になると共に、樹脂に配合して薄膜化した際に着色を生じることがあるため好ましくない。また、カリウム含量が5重量%より多い場合にも、目的とする導電性薄片状化合物において導電性が低下し、所望の導電値が得られない虞があるため好ましくない。

【0025】

薄片状チタン酸に第一及び第二の導電層を被覆する方法は、例えば、特開平10-147891号公報等に記載の方法に従うことができる。

すなわち、例えば、薄片状チタン酸を水に分散させ、アルカリ剤を添加して系内の pH を通常 2 ～ 5 に保ちながら第二錫化合物とアンチモン化合物とを添加混合し（第一段階）、次いで第一段階と同様にアルカリ剤を添加して系内の pH を 2 ～ 5 に保ちながら第一錫化合物を添加混合し（第二段階）、この混合物から固形物を分取し、乾燥し、加熱することにより、本発明の導電性薄片状化合物を得ることができる。

【0026】

第一段階において、水分散液中の薄片状チタン酸の濃度は特に制限されず、第一段階の反応が円滑に進行し且つ反応操作が容易な量を適宜選択すればよい。

第一段階で使用される第二錫化合物は 4 価の錫化合物とするのが好ましく、その具体例としては、例えば、塩化第二錫、硫酸第二錫、硝酸第二錫等を挙げられる。第二錫化合物は 1 種を単独で使用できまたは必要に応じて 2 種以上を併用できる。アンチモン化合物は 3 価のアンチモンの化合物であり、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等の種々の形態の化合物でよいが、塩化物（三塩化アンチモン）が一般的に入手し易い。アンチモン化合物は 1 種を単独で使用できまたは必要に応じて 2 種以上を併用できる。第二錫化合物及びアンチモン化合物の使用量は特に制限されず、所望の導電性能、用途等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常、薄片状チタン酸 100 重量部に対して、これらの合計量（酸化物換算、 SnO_2 及び Sb_2O_3 ）として 3 重量部以上、好ましくは 5 ～ 20 重量部とすればよい。また、第二錫化合物とアンチモン化合物との使用割合も特に制限されず、得ようとする薄片状導電性化合物の導電性能、用途等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、それぞれ酸化物換算で、第二錫化合物 100 重量部に対してアンチモン化合物を通常 0.1 ～ 50 重量部、好ましくは 1 ～ 30 重量部使用すればよい。なお、第二錫化合物及びアンチモン化合物は、それぞれ水溶液の形態で使用するのが好ましい。水溶液中の各化合物の濃度は特に制限されず、反応が円滑に進行する濃度を適宜選択すればよい。両者は混合して使用するのが好ましい。

【0027】

アルカリ剤としても公知のものをいずれも使用でき、例えば、水酸化ナトリウ

ム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、炭酸アンモニウム、アンモニア水等を挙げられる。アルカリ剤は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。アルカリ剤は、水溶液の形態で使用するのが好ましい。アルカリ剤の使用量は、系内のpHが2～5になるように適宜選択すればよい。

【0028】

第一段階は、例えば、薄片状チタン酸の水分散液に、攪拌下、アルカリ剤の水溶液を滴下して系内のpHを通常2～5に保ちながら、第二錫化合物とアンチモン化合物とを含む水溶液を滴下することにより行なわれる。本反応は室温下に行うことができるが、50～80℃の加温下に行うのが好ましい。本反応は滴下終了と同時に終了してもよいが、滴下終了後0.5～5時間程度攪拌下に放置するのが好ましい。この反応により、系内に第二錫の水酸化物とアンチモンの水酸化物とが生成し、これらが薄片状チタン酸の表面に沈積し、第一の沈積層が形成される。

【0029】

第二段階は、第二錫化合物及びアンチモン化合物に代えて、第一錫化合物を用いる以外は、第一段階と同様に実施できる。例えば、第一段階で得られた、第一の沈積層が表面に形成された薄片状チタン酸の水分散液に、攪拌下、アルカリ剤の水溶液を滴下して系内のpHを通常2～5に保ちながら、第一錫化合物を添加することにより行なわれる。

【0030】

第一錫化合物は2価の錫化合物であり、その具体例としては、例えば、塩化第一錫、硫酸第一錫、硝酸第一錫等を挙げられる。第一錫化合物は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。第一錫化合物の使用量は特に制限されず、得ようとする導電性薄片状化合物の用途、第一の沈積層の沈積量、沈積層中の第二錫水酸化物とアンチモン水酸化物との割合等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、芯材である薄片状チタン酸100重量部に対して通常3重量部以上、好ましくは5～20重量部とすればよい。第一錫化合物は、通常、水溶液の形態で使用する。水溶液中の第一錫化合物の濃度は特に制限されず、各種

反応条件に応じ、反応が円滑に進行する濃度を適宜選択すればよい。

【0031】

第二段階も、第一段階と同様に室温下で行うこともできるが、50～80℃の加温下に行うのが好ましい。本反応は滴下終了と同時に終了してもよいが、滴下終了後0.5～5時間程度攪拌下に放置するのが好ましい。これにより、系内に第一錫水酸化物が生成し、これが薄片状チタン酸の第一の沈積層の上に沈積する。

【0032】

第二段階終了後の水分散液から固形物を分取するには、濾過、遠心分離等の公知の分離手段が採用できる。

固形物の乾燥は、通常50～200℃、好ましくは90～120℃の温度下に行なわれ、通常1～30時間、好ましくは10～20時間で終了する。

【0033】

乾燥後の固形物の加熱は、通常200～1000℃、好ましくは300～600℃の温度下に行なわれ、通常30分～5時間、好ましくは1～3時間で終了する。この加熱により、芯材であるチタン酸の部分が二酸化チタンに変換され、さらに第一錫水酸化物、第二錫水酸化物及びアンチモン水酸化物は酸化物に変換される。

【0034】

このようにして得られる本発明の導電性薄片状化合物は、基材である薄片状酸化チタンの表面にアンチモンを含む酸化錫からなる第一層が形成され、さらに第一層の上に酸化錫からなる第二層が形成された導電性物質である。上記の製造例では、第一層及び第二層中に存在する酸化錫を、第一錫酸化物と第二錫酸化物とが混在した形態としており、このようにすることで本発明材料により優れた導電性能を付与することができる。もっとも、第一層、第二層を共に第一錫酸化物としたり、第二錫酸化物とすることも差支えない。第一層の厚さは特に制限はないが、通常5～20 nmである。第二層の厚さは通常5～20 nmである。

【0035】

本発明の導電性薄片状化合物の第一の導電層においては、アンチモンは酸化物

または酸化錫との固溶体の形態で存在しているものと考えられる。

また、薄片状チタン酸の分散性をさらに良くするため、公知の表面処理及び表面被覆を行ってもよい。また、薄片状チタン酸の懸濁液には、必要に応じて分散安定化剤を添加してもよい。

【0036】

本発明の導電性組成物は、結合剤と上記導電性薄片状化合物とを含むものであり、各成分の配合割合は特に制限はなく、結合剤の種類、得ようとする組成物の用途等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、得られる組成物の導電性、機械的強度、成形加工性、薄膜化のための造膜性等を考慮すると、通常結合剤 100 重量部に対して、導電性薄片状化合物を 5～200 重量部、好ましくは 10～50 重量部とすればよい。

【0037】

結合剤としては特に制限はなく、導電性薄片状化合物を分散可能な公知のマトリックス材料をいずれも使用できるが、その中でも、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機質結合体、含金属有機化合物等を好ましく使用できる。結合剤は 1 種を単独で使用でき、または必要に応じて 2 種以上を併用することが出来る。

【0038】

熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン樹脂（AS 樹脂）、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ABS 樹脂）、メチルメタクリレートブタジエンスチレン樹脂（MBS 樹脂）、メチルメタクリレートアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（MABS 樹脂）、アクリロニトリルアクリルゴムスチレン樹脂（AAS 樹脂）、アクリル樹脂、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルニトリル、

ポリチオエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、液晶ポリマー等を挙げられる。熱可塑性樹脂は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0039】

熱硬化性樹脂の具体例としては、例えば、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等）等を挙げられる。熱硬化性樹脂は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を混合して用いることができる。

【0040】

無機質結合体の具体例としては、例えば、珪酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩等の無機質硬化性物質の1種または2種以上の混合物やこれらの前駆体物質、含水和物質等を、熱、光、電子線、触媒等で硬化して、不溶性、不融性または可塑性の結合剤としたもの等を挙げられる。無機質結合体は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を混合して用いることができる。

【0041】

含金属有機化合物の具体例としては、例えば、有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機リン化合物、有機ホウ素化合物等を挙げられる。含金属有機化合物は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を混合して用いることができる。

【0042】

これらの結合剤の中でも、本発明では、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を好ましく使用でき、熱可塑性樹脂を特に好ましく使用できる。

本発明の導電性組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、本発明の

導電性薄片状化合物以外の導電性材料、特に薄片状（または板状または鱗片状）、繊維状、粒状、バルーン状等の形状を有する導電性材料、無機質充填剤、顔料、有機溶剤、酸化防止材、帯電防止剤、離型剤、潤滑剤、熱安定剤、難燃剤、ドリップ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、遮光剤、金属不活性剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、相溶化剤等の1種または2種以上が含まれていてもよい。

【0043】

本発明の導電性組成物は、結合剤と導電性薄片状化合物の夫々所定量、及び必要に応じて他の添加剤の適量を、公知の方法に従って混合及び／または混練することによって製造できる。例えば、粉末、ビーズ、フレークまたはペレット状の各成分を、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール等の混練機を用いて混合・混練することにより、本発明導電性材料を製造することができる。該組成物をプレス成形、射出成形、押出成形、注型成形等の公知の成形手段により、フィルム、シートその他の任意の形状の成形品とすることができる。また、用途に応じて、接着剤、塗料、インク、ペースト等の各種形態に調製することができる。

【0044】

本発明の導電性組成物は、マトリックスになる結合剤及びその他の成分を用途に応じて適宜選択することにより、樹脂製外装部品の静電塗装用プライマー用途以外の、導電性が要求される各種用途にも使用できる。

【0045】

具体的には、例えば、ディスプレイ・パーソナルコンピューター・ワードプロセッサ・CDプレーヤー・MDプレーヤー・DVDプレーヤー・ヘッドホンステレオ・携帯電話・PHS・PDA（電子手帳等の携帯情報端末）・トランシーバー・ビデオカメラ・デジタルカメラ・カメラ・電子写真複写機・プリンタ・ファクシミリ等の電気電子機器類やパチンコ台等のハウジングまたは塗布用塗料、構造部品（ベルト、各種ロール、回転部材の軸受け、キャリアテープ、キャリアテープ用リール、磁気テープ用リール等）や包装材（袋、トレイ、マガジン、コンテナ等）、IC・LSI等の半導体素子搬送用のシート、フィルム、トレイ、

キャリア、ウエハーバスケット、パッケージ等、電子機器部品や精密機器部品の搬送用導電性作業台、フラットパッケージ型 IC・リードレスチップキャリア型 IC・フレキシブルプリント基板等のコネクタや異方導電性フィルム、プリント配線基板の電氣的接続用・ビアホールやスルーホール用・パターン形成用導電性ペースト、インダクタ・コンデンサ・共振器等のセラミックス構造物用導電性ペースト、LCD・エレクトロクロミック・エレクトロルミネッセンス・太陽電池・調光フィルム・光学シャッター等の表示エレクトロニクス部品用帯電防止フィルム、半導体素子や発光ダイオード実装用接着剤、CRT（陰極線管）・LCD（液晶ディスプレイ）・PDP（プラズマディスプレイ）等の表示装置の漏洩電磁波遮断フィルムや塗料、ペースト等、電極・積層セラミックコンデンサ・積層インダクタ・圧電体・抵抗体・プリント配線基板等の電子部品用端子電極、フィルム電池・太陽電池・二次電池等の電池用電極または電極用塗料、半導体装置や電子部品製造用治具、画像形成装置用分離爪、電子接点接着用または電磁スクリーニング用導電性転写テープ、デジタイザータブレット、圧力抵抗変換素子、圧力容量変換素子、フラットケーブル、ガスケット・クリーンルーム・食品衛生ルーム・病院測定ルーム等の床材、壁材、天井材、燃料タンク、弱電用ギア、プーリ、ヘアブラシ、有機溶剤用ホース、溶接接点用塗料、磁気テープ、電力用絶縁ケーブル・直流用ケーブル・ケーブルのシールドラミネート用コンパウンドまたは接着剤、PTC素子、導電紙、導電不織布、帯電防止性手袋等を挙げられる。また、熱伝導性、放熱性のコンパウンド、塗料、ペースト、接着剤、シートとしても使用できる。また、本発明の導電性組成物を紡糸して得られる繊維からなる織物を、例えば、カーペット、マット、乗用車等の輸送機器類、家具用のシートや内装生地、導電性衣料、各種フィルター、紙おむつや生理用品等のサニタリー製品を製造する際に使用されるドライヤーベルト、抄紙機のドライヤーキャンバス等としても使用できる。

【0046】

【発明の効果】

本発明の導電性薄片状化合物は、特定の形状及び酸化カリウム含有量を有する基材に特定の導電化処理を施したものであるため、優れた導電性能を有し、特に

樹脂に配合して樹脂製外装部品の静電塗装用のプライマー層を形成するための材料として用いる場合には、プライマー層の膜厚を $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度に薄膜化できると共に、静電塗装に適した $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値をプライマー層に付与でき、しかも表面抵抗値のバラツキがないという、従来の導電性材料にはない好ましい特性を有している。

【0047】

さらに、本発明の導電性薄片状化合物は、そのもの自体は導電性薄片状材料に比べてより高い白色度を有しているものの、これを樹脂に配合して薄膜化すると、透明性で、塗膜層の色彩に影響を及ぼさない導電性薄膜となるという好ましい特徴を有しているので、黒、赤、緑、青等の濃色系塗膜層は勿論のこと、白、シルバー、ベージュ、水色、ピンク等の淡色系塗膜層を静電塗装する際のプライマー層としても有用である。

【0048】

本発明の導電性薄片状化合物を含む本発明導電性組成物は、その表面抵抗値が通常 $10^{-2} \sim 10^{10} \Omega$ という非常に低い範囲にあり、優れた導電性を示す。特に、マトリックスが樹脂である本発明組成物は、その造膜性に影響を及ぼすことなく、表面抵抗値を任意に調整することができるので、これを用いれば、 $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値を有し、膜厚が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の薄膜を容易に製造することができる。

【0049】

さらに本発明導電性組成物は、成形収縮率が低いいため寸法精度が良好で、優れた機械的強度を示すという利点をも有している。

【0050】

【実施例】

以下に合成例、実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

(合成例1)

炭酸カリウム 27.64 g、炭酸リチウム 4.91 g、二酸化チタン 69.23 g、塩化カリウム 74.56 g を乾式で粉碎混合した原料を、 1100°C にて 4 時間焼成した。焼成後の試料を 10 kg の純水に浸して 20 時間攪拌後に分離

、水洗したものを 110℃で乾燥した。得られた白色粉末は層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ であり、平均長径 44 μm 、平均厚み 3 μm であった。

【0051】

この $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 65 g を 3.5% 塩酸 5 kg に分散攪拌し、K イオンと Li イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。分離、水洗して得られた層状チタン酸の K_2O 残存量は 2.0 重量% であった。K イオンの交換率は 92% であり、Li イオンの交換率は 99% 以上であった。K イオンと Li イオンを合わせた交換率は 94% であった。この層状チタン酸を 5 kg の水に分散し、1 重量% n-プロピルアミン水溶液 250 g (11 当量%) を攪拌しながら添加した。30 分程度攪拌したところで、3.5% 塩酸を加えて pH 2.0 に合わせた。1 時間攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を 3 回行い十分に洗浄した。110℃で 15 時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸を得た。この粉体のカリウム含量は酸化カリウム (K_2O) 換算で 1.1 重量% であり、平均長径は 30 μm 、平均厚みは 0.3 μm であった。

【0052】

(実施例 1)

合成例 1 で得られた薄片状チタン酸 250 g を水 2500 ml 中に分散させ、水温を 70℃に保ちながら、攪拌機にて 10 分間攪拌してスラリー化した。次に、このスラリー中に塩化第二錫の水溶液 (Sn 換算 23 重量%) 130 g と、三塩化アンチモン 12.8 g とを 12 重量%の塩酸 66.6 g に溶解させた混合溶液を約 1 時間かけて滴下し、それと同時に 15 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を別個に滴下させ、全体の反応液の pH を 3~4 の範囲に保った。第 1 段階の滴下反応が終了した後、そのままの pH 及び液温を保ちながら 30 分間攪拌した。

【0053】

次に、塩化第一錫の水溶液 (Sn 換算 23 重量%) 130 g と、12 重量%の塩酸 100 g の混合溶液を約 1 時間かけて滴下し、第 1 段階と同様に、同時に 15 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を別個に滴下して、pH を 3~4 の範囲に保

った。第2段階の滴下反応が終了した後、そのままのpH及び液温を保ちながら30分間攪拌した。その後、室温まで放冷した後、反応生成物を濾過、水洗、脱水し、乾燥した。得られた乾燥品を酸化性雰囲気中である大気中で450℃、1時間加熱処理して本発明の薄片状導電性化合物を得た。このもののカリウム含量は酸化カリウム(K_2O)換算で0.9重量%であり、平均長径は30 μm 、平均厚みは0.3 μm であった。

【0054】

この薄片状導電性化合物は、芯材である酸化チタンの表面に、酸化錫と酸化アンチモンとからなる第一の導電層及び酸化錫からなる第二の導電層が順次形成された導電性材料であることが、TEM(透過型電子顕微鏡)観察から確認された。また、第一の導電層の平均厚みは10nm、第二の導電層の平均厚みは8nmであった。また、第一の導電層において、酸化錫換算100重量部に対して、酸化アンチモン換算で21.0重量部のアンチモンが含有されていた。

【0055】

(比較例1)

合成例1の薄片状チタン酸に代えて、粒子状酸化チタン(商品名:JR、テイカ(株)製、平均粒径0.27 μm)を使用する以外は、実施例1と同様に操作し、粒子状導電性化合物を製造した。

【0056】

(比較例2)

合成例1の薄片状チタン酸に代えて、合成例1で得られる生成物の中間体である、層状チタン酸をアミンで薄片化する前の段階で取出し、乾燥後500℃で1時間焼成し、得られた薄片状酸化チタン(平均長径30 μm 、平均厚み2 μm 、カリウム含量1.9重量%(酸化カリウム(K_2O)換算))を使用する以外は、実施例1と同様に操作し、薄片状導電性化合物を製造した。

【0057】

(比較例3)

合成例1の薄片状チタン酸に代えて、酸化チタン繊維(商品名:FTL-200、石原産業(株)製、平均繊維径0.2 μm 、平均繊維長さ3 μm)を使用す

る以外は、実施例 1 と同様に操作し、繊維状導電性化合物を製造した。

【0058】

(比較例 4)

炭酸カリウム 27.64 g、炭酸リチウム 4.91 g、二酸化チタン 69.23 g、塩化カリウム 74.56 g を乾式で粉碎混合した原料を、1100℃にて 4 時間焼成した。焼成後の試料を 10 kg の純水に浸して 20 時間攪拌後に分離、水洗したものを 110℃で乾燥した。得られた白色粉末は層状チタン酸塩 $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ であり、平均長径 $44\ \mu m$ 、平均厚み $3\ \mu m$ であった。

【0059】

この $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ 65 g を 3.5% 塩酸 5 kg に分散攪拌し、K イオンと Li イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。分離、水洗して得られた層状チタン酸の K_2O 残存量は 2.0 重量% であった。K イオンの交換率は 92% であり、Li イオンの交換率は 99% 以上であった。K イオンと Li イオンを合わせた交換率は 94% であった。この層状チタン酸を 5 kg の水に分散し、1 重量% n-プロピルアミン水溶液 250 g (11 当量%) を攪拌しながら添加した。30 分程度攪拌したところで、3.5% 塩酸を加えて pH 2.0 に合わせた。1 時間攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを 1 N 塩酸中に分散させ、70℃に加熱して 5 時間攪拌した。このものを水に分散して水洗、分離する操作を 3 回行い十分に洗浄した。110℃で 15 時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸を得た。この粉体のカリウム含量は酸化カリウム (K_2O) 換算で 0.2 重量% であり、平均長径は $0.8\ \mu m$ 、平均厚みは $0.2\ \mu m$ であった。

【0060】

上記実施例 1 及び比較例 1～4 で得られた導電性化合物について、次の方法に従って、体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)、平均長径 (μm)、平均厚み (μm) 及び導電性組成物の表面抵抗値 (Ω) を求めた。結果を表 1 に示す。

(1) 体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)

ポリアセタール製円筒状容器 (外径 28 mm、内径 10 mm、長さ 30 mm) に粉末

試料 0.5 g を入れ、電極を兼ねた、前記円筒状容器の内径と同じ直径の銅製の棒を前記円筒容器の両側から挿入して、先に入れた試料粉末を挟み込み 100 kg/cm^2 の圧力で圧縮し、電極（銅製の棒）間の電流値及び電圧値を測定し、抵抗値 R (Ω) を求めた。さらに、次の式に従い、測定時の試料の厚みと電極面積から体積抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) を求めた。

$$\text{体積抵抗率 } \rho = \text{抵抗値 } (\Omega) \times [\text{電極面積 } (\text{cm}^2) / \text{試料厚み } (\text{cm})]$$

【0061】

(2) 平均長径 (μm) 及び平均厚み (μm)

平均長径はレーザー回折式粒度分布測定装置にて測定し、平均厚みは走査型電子顕微鏡 (SEM) によって $1000 \sim 10000$ 倍で観察するか、または透過型電子顕微鏡 (TEM) によって 10000 倍 ~ 1000000 倍で観察し、スケールから実測計算して求めた。

【0062】

また、次の様にして、本発明の導電性樹脂組成物及び比較用樹脂組成物を製造した。塗料用アクリルバイNDER（商品名：アクローゼスーパーFSクリアー、固形分 40%、大日本塗料（株）製）に、その固形分に対して 30 重量% の比率で実施例 1 の薄片状導電性化合物を配合し、攪拌及び混合して本発明の導電性組成物を製造した。

【0063】

実施例 1 の導電性化合物に代えて、比較例 1 \sim 4 の導電性化合物を使用する以外は、上記と同様にして、比較用組成物を製造した。

上記で得られた本発明及び比較用導電性組成物を、膜厚 $50 \mu\text{m}$ の PET フィルム上に乾燥膜厚が $5 \mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥した。このようにして形成された塗膜について、測定機器（商品名：ハイレスターIP、高抵抗値 $10^4 \sim 10^{12} \Omega$ 用及び商品名：ローレスタGP、低抵抗値 $10^{-5} \sim 10^7 \Omega$ 用、いずれも三菱化学（株）製）を用いて表面抵抗値 (Ω) を測定した。結果を表 1 に示す。

【0064】

さらに、次の様にして、本発明の導電性樹脂組成物及び比較用樹脂組成物を製造した。6, 6-ナイロン（商品名：ザイテル、デュポン社製）に、30 重量%

の比率で実施例 1 の薄片状導電性化合物を配合し、混練して本発明の導電性組成物のペレットを製造した。

【0065】

実施例 1 の導電性化合物に代えて、比較例 1～4 の導電性化合物を使用する以外は、上記と同様にして、比較用組成物のペレットを製造した。

上記で得られた本発明及び比較用組成物のペレットを用い、DIN-16901 法に準拠して、成形後 24 時間経過の成形品の寸法 (Mf)、金型寸法 (Mw) を測定し、その成形収縮率 (%) を次の式から算出した。結果を表 1 に示す。

【0066】

$$\text{成形収縮率 (\%)} = (Mw - Mf) / Mw \times 100$$

ただし、成形時の異方性を考慮して、樹脂成形時の流れ方向とその垂直方向の各々の値の差を除いた値を記載した。

【0067】

【表 1】

		実施例	比較例			
		1	1	2	3	4
芯材	形状	薄片状	粒子状	薄片状	薄片状	薄片状
	平均径 μm	平均長径 30 平均厚み 0.3	平均粒径 0.3	平均長径 30 平均厚み 2	平均長径 30 平均厚み 0.3	平均長径 0.8 平均厚み 0.2
体積抵抗率 Ω・cm		8×10^1	1×10^2	2×10^2	2×10^2	5×10^3
表面抵抗値 Ω		5×10^6	10^{12} 以上	6×10^9	2×10^{10}	10^{13} 以上
成形収縮率 %		0.2	0.2	0.2	1.0	0.2

【0068】

表 1 から、本発明の薄片状導電性化合物を含む場合には、5 μm という非常に薄い膜を形成しても、優れた表面抵抗値が発現することが明らかである。それに対し、比較例 1～4 の導電性化合物からなる膜厚 5 μm の薄膜では、良好な表面抵抗値は発現せず、薄膜化が不可能であることが明白である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1～10 μm 程度の薄い厚みでも良好な導電性を付与することができる導電性薄片状化合物及びこれを結合剤に配合した導電性組成物を得る。

【解決手段】 平均長径が1～100 μm であり、平均厚みが0.01～1.5 μm であり、かつ酸化アルミニウム (K_2O) 換算で0.3～5重量%のカリウムを含む酸化チタンの表面に、アンチモンを含む酸化錫からなる第一の導電層が形成され、さらに第一の導電層の上に酸化錫からなる第二の導電層が形成されていることを特徴とする導電性薄片状化合物。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 DP020114
【提出日】 平成15年 7月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-214488

【承継人】

【識別番号】 302060306

【氏名又は名称】 大塚化学株式会社

【代表者】 森 明平

【承継人代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【承継人代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【譲渡人】

【識別番号】 000206901

【氏名又は名称】 大塚化学ホールディングス株式会社

【代表者】 大塚 雄二郎

【譲渡人代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【譲渡人代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 4,200円

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-214488
受付番号	50301150356
書類名	出願人名義変更届
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成15年 8月21日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	302060306
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
【氏名又は名称】	大塚化学株式会社

【承継人代理人】

申請人	
【識別番号】	100095382
【住所又は居所】	大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル 宮 ▲崎▼・目次特許事務所
【氏名又は名称】	目次 誠

【承継人代理人】

【識別番号】	100086597
【住所又は居所】	大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル 宮 ▲崎▼・目次特許事務所
【氏名又は名称】	宮▼崎▲ 主税

【譲渡人】

【識別番号】	000206901
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
【氏名又は名称】	大塚化学ホールディングス株式会社

【譲渡人代理人】

【識別番号】	100095382
【住所又は居所】	大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル 宮 ▲崎▼・目次特許事務所
【氏名又は名称】	目次 誠

【譲渡人代理人】

【識別番号】	100086597
【住所又は居所】	大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル 宮 ▲崎▼・目次特許事務所
【氏名又は名称】	宮▼崎▲ 主税

願 2 0 0 2 - 2 1 4 4 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 6 9 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号

氏 名

大塚化学株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 月 1 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号

氏 名

大塚化学ホールディングス株式会社

願 2 0 0 2 - 2 1 4 4 8 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[3 0 2 0 6 0 3 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号

氏 名

大塚化学株式会社